

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-132241

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
F 2 3 G 5/16	Z A B	F 2 3 G 5/16 Z A B E
B 0 1 D 53/54		B 0 1 J 19/00 Z
B 0 1 J 19/00		F 2 3 G 5/46 Z A B B
F 2 3 G 5/46	Z A B	7/04 Z A B
7/04	Z A B	6 0 1 H
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平8-286433	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月29日	(72) 発明者	太田 等 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	栗原 茂 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1号 旭化成 工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 廃液または排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【課題】 石油化学製造工程等より排出されるシアン化合物、又はシアン化合物及び硫酸アンモニウムを含む廃液の処理方法を提供する。

【解決手段】 少なくともシアン化合物、アンモニウム、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを含む廃液または排ガスを800～1100℃の温度に保った第一燃焼炉に噴射し、同時に酸素含有ガスを空気比1.05～3導入し、滞留時間0.3～10秒で燃焼又は分解処理し、該処理物を第一燃焼炉と一部仕切壁で隔てられている800～1100℃の第二燃焼炉に供給し、第二燃焼炉では、滞留時間0.3～10秒、残存酸素量1容量%以上で燃焼し、必要に応じ、脱硫工程を設ける廃液または排ガスの処理方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともシアン化合物、アンモニウム、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを含む廃液または排ガスを800～1100℃の温度に保った第一燃焼炉に噴射し、同時に酸素含有ガスを空気比1.05～3導入し、滞留時間0.3～10秒で燃焼又は分解処理し、該処理物を第一燃焼炉と一部仕切壁で隔てられている800～1100℃の第二燃焼炉に酸素と共に供給し、第二燃焼炉では、滞留時間0.3～10秒、残存酸素量1容量%以上で燃焼することを特徴とする廃液または排ガスの処理方法。

【請求項2】 請求項1記載の廃液または排ガスの処理方法より発生する発熱エネルギーを熱回収設備により回収することを特徴とする発熱エネルギー回収方法。

【請求項3】 請求項1記載の処理の後、含有する二酸化硫黄ガスを酸化して三酸化硫黄ガスとし、燃焼ガス中の水分と凝縮するか又は該三酸化硫黄ガスを硫酸に吸収させ、濃硫酸を回収方法。

【請求項4】 廃液または排ガスがアンモオキシデーション工程より排出されるシアン化合物又は、シアン化合物及び硫酸アンモニウムを含む廃液であることを特徴とする請求項1、2または3の方法。

【請求項5】 廃液または排ガスがメタクリル酸エステルの製造工程より排出される硫酸水素アンモニウムを含む廃液であることを特徴とする請求項1、2または3の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シアン化合物又はシアン化合物及び硫酸アンモニウムあるいはアンモニウム及び硫酸アンモニウムを含む主に石油化学製造工程より排出される廃液または排ガスを処理する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アンモニア、無機アンモニウム塩などのアンモニア成分を含む石油化学製造工程等より排出される廃液が多量に海洋等に破棄と、赤潮の発生原因となったり、生物に有害であるため環境汚染上無処理で廃液を破棄することは許されない。この無公害化技術の一方法として活性汚泥法があるが、アンモニア及び廃液中の化学的酸素要求量（以下CODと称する）を低濃度とする必要があり、多量の希薄溶液を処理するところとなり、工業的に採用するには問題がある。

【0003】また、アンモオキシデーション法によりアクリロニトリル等を製造する場合に反応余剰アンモニアは等量の硫酸を使用して吸収中和し硫酸アンモニウム水溶液として排出されるのが通常の方法である。上記廃液中には硫酸アンモニウム、シアン化合物さらにその他の有機物等の有害物質も溶解しているため、CODが高く、また生物に有害であるため環境汚染上無処理で廃液

を排出することは許されず、たとえば、次に挙げる方法により処理されてきた。

（1）廃液にアルカリを加えて加温し、胃酸を重合せしめた後に、遠海洋に投棄する。

（2）焼却によってガス化し大気に放散する。

（3）濃縮して、硫酸アンモニウムを結晶化して除去した後にその母液をそのまま排出する。

【0004】しかしながら、（1）の方法は、シアンイオンは検出されないが有機物によるCODおよびアンモニウムイオンによる環境汚染上の見地から好ましくない。（2）は、硫酸アンモニウムの熱分解して生成する二酸化硫黄、およびアンモニウムイオンおよびシアン化合物が熱分解して生成する窒素酸化物が、大気中に放出され、大気汚染の点でむしろ有害な方法である。。

【0005】従来の単純廃液燃焼法の場合は、廃液の噴霧燃焼において廃液中の有機物が燃焼温度800℃、滞留時間1秒程度で完全燃焼するのにアンモニアの燃焼は50%程度である。このアンモニアを完全燃焼するためには1400～1500℃以上の燃焼温度が必要であるが、この様に高温にした場合は、焼却炉の炉材に高級材料の使用が必要となり設備費がかさみ、炉の保守が困難になると共に、耐用年数も短いものとなる。更に、高温燃焼により、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）が多量に発生し、オキシダント等の大気汚染を引き起こす。

【0006】一方、廃液に金属化合物を加えて燃焼する方法（特開昭50-70269号公報）が記載されている。この場合、廃液に加える金属化合物すなわちニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルビジウム、銅及び錫の化合物が、廃液の燃焼分解ガス中に公害防止上有害な煤塵として含有するため、直接燃焼分解ガスを大気に放出できず、除塵が必要である。また、金属化合物の煤塵は、燃焼設備すなわち燃焼炉、煙道、廃液の燃焼ガスからの熱回収する場合、熱回収設備および排ガス排気筒内面を汚染するため、燃焼設備の保守に手間がかかる。

【0007】また、硫酸アンモニウムを含有する廃液を燃焼する方法（特開昭49-32471号公報）の場合は、理論量に対して5～70%過剰の空気を供給し、700～1000℃の燃焼温度で硫酸アンモニウムは完全分解されているが、アンモニアが完全燃焼させるとNO<sub>x</sub>の発生量が多くなる。また、窒素化合物を含む廃ガスを燃焼する方法（特開昭59-38521号公報）は、1次燃焼室を理論空気量以下の空気を供給し、補助燃料の使用または燃焼排ガスの導入により900～1050℃に保ち、2次燃焼室を燃焼排ガスの導入により900～1050℃に保って、NO<sub>x</sub>の発生量が少なくできるが、燃焼室の容量が大きくなり、設備費が大きくなり、経済的に不利である。

【0008】また、第一工程で廃液を燃焼させ、第二工程で排ガス及び空気を2分流又は3分流以上に配分して導入し窒素化合物を含む排ガスおよび廃液を同時に燃焼

させる方法(特公昭55-24012号公報)では、発生する $\text{NO}_x$ の抑制および窒素化合物又はアンモニアの分解が充分でない場合がある。また、窒素化合物を含む廃ガス又は廃液を燃焼する方法(特公平59-9009号公報)の場合は、複数の燃焼室を直列に設けて、相互を独立的に仕切り最下流の上流側に隣接する燃焼室で酸素量が理論量以下の還元性雰囲気で燃焼させ、最下流の燃焼室を酸化性雰囲気で燃焼させることにより、 $\text{NO}_x$ の発生量が少なくできるが、燃料に重油を使用した場合、還元性雰囲気で不完全燃焼が起こり、未燃カーボン(煤)が発生し、煤塵量が大幅に増大する欠点がある。そこで煤塵量を規制値以下に抑えるため集塵装置に多額の投資が必要となる。

【0009】また、窒素化合物を含む廃液を燃焼する方法(特公平55-39725号公報)の場合は、第一燃焼炉を $500\sim 750^\circ\text{C}$ 、空気比 $1.05\sim 3$ および燃焼時間 $0.3\sim 5$ 秒に保ち、第二燃焼炉を $650\sim 1050^\circ\text{C}$ 、空気比 $1.05\sim 3$ および燃焼時間 $0.3\sim 6$ 秒に保ち廃液を燃焼しているが、発生する $\text{NO}_x$ の抑制およびアンモニアの分解が充分でない場合がある。

【0010】(3)の場合には、結晶化した硫酸アンモニウム中にシアン化合物が混入している可能性があるのみならず、有機物、シアンイオン、溶解分のアンモニウムイオンが母液中に残り、そのまま排出されるので環境汚染上の見地からはなんら本質的な解決になっていない。さらに、これらのいずれの場合でも、硫酸はアンモキシデーションプロセスにとっては一過的に使用されるにすぎず、資源の有効利用に到っていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、石油化学製造工程等より排出される少なくともシアン化合物、アンモニウム、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを含む廃液または排ガスを処理し、有害な有機物であるCODおよびシアンイオン、アンモニウムイオンを無害化すると同時に大気中に窒素酸化物を放出を無くし、必要に応じて、脱硫工程を設けることで、二酸化硫黄の放出を無くし、硫酸は再使用でき、環境汚染問題の解決と資源の有効利用を行う工業的方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくともシアン化合物、アンモニウム、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを含む廃液または排ガスを $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度に保った第一燃焼炉に噴射し、同時に酸素含有ガスを空気比 $1.05\sim 3$ 導入し、滞留時間 $0.3\sim 10$ 秒で燃焼又は分解処理し、該処理物を第一燃焼炉と一部仕切壁で隔てられている $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の第二燃焼炉に酸素と共に供給し、第二燃焼炉では、滞留時間 $0.3\sim 10$ 秒、残存酸素量1容量%以上で燃焼することを特徴とする廃液または排ガスの処

理方法である。

【0013】本発明の廃液または排ガスの処理方法より発生する発熱エネルギーを熱回収設備により回収することが好ましい。本発明の廃液または排ガスの処理方法において、必要に応じ、脱硫工程を設けるとしては、含有する二酸化硫黄ガスを酸化して三酸化硫黄ガスとし、燃焼ガス中の水分と凝縮するか又は該三酸化硫黄ガスを硫酸に吸収させ、濃硫酸を回収方法することが好ましい。

【0014】本発明の廃液または排ガスは、アンモオキシデーション工程より排出されるシアン化合物及び/又は硫酸アンモニウムを含む廃液に有効である。以下、本発明を詳細に説明する。本発明の処理方法における廃液または排ガスは、少なくともシアン化合物、アンモニウム、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを含む主に石油化学工程よりより排出されるものである。具体的には、アンモオキシデーション反応を用いるアクリロニトリル製造工程、メタアクリロニトリル製造工程などのシアン化合物製造施設、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルの製造工程、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステルの製造工程が挙げられる。

【0015】本発明におけるシアン化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、クロトンニトリル等の飽和、又は不飽和脂肪族ニトリル類、マロンニトリル、サクシノニトリル類、ベンゾニトリル等の芳香族ニトリル類、および炭化水素に1個以上のCN基を有する化合物の重合体があげれる。本発明における無機アンモニウム塩としては、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等である。廃液としては、アンモニアまたはアンモニウムイオンとして $0.05\sim 25$ 重量%のアンモニア成分を含有する廃液であり、該廃液をストリップまたは蒸留して得られるアンモニアを含むガスでも同様の効果が得られる。

【0016】本発明の処理方法における他の廃液または排ガスとしては、コークス炉を持つ製鉄所、くん蒸用施設等から排出されるものがある。本発明における廃液または廃ガスの燃焼条件は、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度に保った第一燃焼炉に廃液または廃ガスを噴射し、同時に酸素含有ガスを空気比 $1.05\sim 3$ 導入し、滞留時間 $0.3\sim 10$ 秒、好ましくは空気比 $1.05\sim 2$ 導入し、滞留時間 $0.3\sim 6$ 秒で燃焼又は分解処理し、該処理物を第一燃焼炉と一部仕切壁で隔てられている $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の第二燃焼炉に供給し、第二燃焼炉では、滞留時間 $0.3\sim 10$ 秒、残存酸素量1容量%以上、好ましくは滞留時間 $0.3\sim 6$ 秒、残存酸素量1容量%以上である。燃焼温度はアンモニアの分解に対して特に重要であり、 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ が最も効果的であり、 $1100^\circ\text{C}$ 以上になると窒素酸化物の生成が著しい。燃焼時間は噴霧の微粒子を完全燃焼させる時間が必要であり、 $0.3$ 秒以下ではアンモニアの他に有機物を完全燃焼さ

せることが困難である。滞留時間10秒で十分であり、これ以上長くしても効果がなく、経済的負担が大きくなるだけである。

【0017】 燃焼炉内の酸素量は、廃液または廃ガスの有害物質をすべて酸化分解させるに十分な量の酸素が必要であるが、シアン化合物による窒素酸化物の選択的還元反応を促進させるために残存酸素濃度として1容量%以上である。本発明における噴霧燃焼は、廃液または廃ガスを800～1100℃に昇温されている耐火性の内張りや備えた堅型炉または横型炉に水蒸気、圧縮空気または酸素含有ガスと共に噴射される。炉内温度、滞留時間は炉内への廃液供給量、重油、灯油または天然ガス等の補助燃料供給量、空気供給量等により調節される。

【0018】 供給酸素は、空気、高純度酸素または酸素濃度の高い空気等が挙げられる。シアン化合物および硫酸アンモニウムを酸化分解させ、且つ窒素酸化物の生成を抑制するために、800～1100℃の範囲で選択される。さらに、該酸素の残りの分流の燃焼温度は、シアン化合物および硫酸アンモニウムを完全に酸化分解させ、且つ窒素酸化物の生成を抑制するために、800～1100℃の範囲で選択される。800～1100℃の範囲であることが必要である。ここで、800℃は該アンモニアを完全に燃焼できる温度であり、1100℃以上にすると窒素酸化物の生成が著しいので好ましくない。800～1100℃の温度範囲でシアン化合物および硫酸アンモニウムを酸化分解させると、窒素酸化物をほとんど発生することなく浄化処理が可能になることは、シアン化合物およびアンモニアの共存により、生成する窒素酸化物がシアン化合物およびアンモニアによって選択的に還元浄化される現象に基づいている。

【0019】 廃液または廃ガスの着火温度が800℃以上である場合、その着火温度以上にすることが必要である。燃焼条件としては、1100℃を越える高温部分に触れることなく所定の温度範囲に維持することである。燃焼炉内の滞留時間は、0.3～10秒以上となるように選択される。燃焼炉内の滞留時間には該廃液の噴霧の微粒子を完全燃焼させる時間が必要であり、該滞留時間が0.3秒以上であると、硫酸アンモニウム、アンモニア、シアンを完全に燃焼分解できる。

【0020】 廃液または廃ガスの有機物濃度が低く自然濃度以下の場合、助燃剤の使用量を低減する目的で、廃液処理設備から回収した蒸気にて濃縮し、廃液または廃ガスを自然濃度以上として供給することができる。本発明の方法において、通常、廃液または廃ガスの燃焼時に発生する高温の燃焼ガスから、熱回収設備により通常高温高圧の水蒸気を熱媒体として熱の回収が行われるが、熱回収設備に特に制限はない。

【0021】 本発明の方法において、廃酸または廃ガスの燃焼時に発生する燃焼ガスからの硫酸の回収は、燃焼ガス中の二酸化硫黄ガスを触媒により酸化して三酸化硫

黄ガスとし（反応は $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ ）、これを燃焼ガス中の水分又は硫酸水溶液に吸収させることにより硫酸を回収する（反応は $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ）。ここで二酸化硫黄ガスの酸化のための触媒は、硫酸製造に一般的に使用される五酸化バナジウムまたは白金等を用いる。

【0022】 次に添付図面に従って、本発明方法の好適な実施態様を説明する。図1は本発明方法を実施するための装置の1例を示す説明図である。燃焼室AおよびBよりなる燃焼炉1は、重油貯槽2の重油がポンプ9で管15を通して送られ、管16を通して送られる2～8kg/cm<sup>2</sup>Gの水蒸気により霧状にされ、ノズル12より連続的に燃焼炉1内へ噴射され、同時にブロー8より管22を通して空気予熱器6で予熱された空気は分配されて管23を通して燃焼室Aへ送風される1次空気と混合され、燃焼され800～1100℃に保たれている。

【0023】 シアン化合物および硫酸アンモニウムを含む廃液は貯槽3より、定量ポンプ10により管17を通して送られ、管16を通して送られる2～8kg/cm<sup>2</sup>Gの水蒸気により霧状にされ、ノズル13より連続的に燃焼室A内へ噴射され、同時に管23を通して燃焼室Aへ供給される1次空気と混合され、供給空気量を調節することによって酸化性雰囲気のもとで燃焼分解される。燃焼室Aでは廃液または廃ガスの燃焼分解が行われ、アンモニア、CO、炭素類などの未燃ガス分が発生する。

【0024】 次に、燃焼分解された高温ガスは仕切壁Cの孔Dを経て燃焼室Bに流入し、高温ガス中の未燃ガス分が管24を通して燃焼室Bへ供給される2次空気と混合され、供給空気量を調節することによって酸化性雰囲気のもとに完全燃焼される。一方、シアン化合物、硫酸アンモニウムを含み自燃性のない廃液を自然濃度まで濃縮して燃焼する場合は、廃液を貯槽3より定量ポンプ10により管18を通して廃液濃縮缶4内の熱交換器19で水蒸気により自然濃度まで濃縮され定量ポンプ11により管20を通して送られ、管16を通して送られる2～8kg/cm<sup>2</sup>Gの水蒸気により霧状にされ、ノズル13より連続的に燃焼炉1内へ噴射され、同時にブロー8により燃焼炉1へ送風される1次空気と混合され、燃焼分解される。廃液濃縮缶4より蒸発する蒸発ガスは管21を通して燃焼室Bに送られ燃焼される。

【0025】 この燃焼室Aにおいて廃液の燃焼中は、重油供給量、廃液供給量、空気供給量、水蒸気供給量等を調節することにより、燃焼温度800～1100℃、滞留時間0.3秒以上に制御され、また燃焼室Bにおいて、空気供給量を調節することにより、燃焼温度800～1100℃、滞留時間0.3秒以上に制御される。本発明方法は、2個の燃焼室を直列に隣接して設け、各燃焼室の相互間を一部仕切壁で仕切り、上流側1次燃焼室

Aから下流側2次燃焼室Bに燃焼ガスを導き、その間に1次燃焼室内の燃焼ガスおよび2次燃焼室内に導入された燃焼ガスと各燃焼に供給される空気の混合と拡散を良好に行わせ、燃焼室内の温度を均一化することにより、アンモニアの燃焼性を高め、 $\text{NO}_x$ の発生を抑制することが可能になる。その結果、廃液中の硫酸アンモニウム、シアン化合物、有機物は、実質的に完全に燃焼分解し、窒素、炭酸ガス、水蒸気となり無害化される。

【0026】第一燃焼炉（1次燃焼室）と第二燃焼炉（2次燃焼室）は一部仕切壁で隔てられている。この仕切壁は、第一燃焼炉で廃液または廃ガスを燃焼又は分解処理し、該処理物を順次第二燃焼炉送られるに十分な開口部を有するもので、第二燃焼炉に送られた処理物は、新たな酸素の供給により燃焼するものである。開口部の広さは、廃液または廃ガスの供給量等種々の要因により適宜決められるものであるが、具体的な開口部の広さは、第一燃焼炉の流れ方向の垂直断面積の10～60%、好ましくは20～50%である。

【0027】尚、この廃液中に硫酸アンモニウムが含まれる場合は、燃焼分解ガス中に二酸化硫黄が含まれる。この燃焼分解ガスは、炉1から管25を通してを離れて冷却器5に送られ、冷却され、燃焼分解ガスの顕熱の一部は管26より蒸気として回収される。さらに、燃焼分解ガスは管27を通して空気予熱器6に送られ空気で冷却される。次に、燃焼ガスは管28を通して硫酸製造設備7に導入され、燃焼ガス中の二酸化硫黄ガスは5酸化バナジウム等の触媒により酸化され三酸化硫黄ガスとし（反応は $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ ）、これを燃焼ガス中の水分と凝縮するか又は硫酸水溶液に吸収させることにより管29より濃硫酸が回収される。一方、燃焼分解ガスは管30より大気へ放出されるが、このガスにはアンモニア、硫酸アンモニウム、シアン化合物、有機物は含まれず、二酸化硫黄、窒素酸化物もほとんど無く、実質的に大気汚染上問題ない。

【0028】

【発明の実施の形態】COD-Mnの測定はJIS K 0102に基づいて、測定した。以下、本発明の実施例を図面に基づいてさらに詳細に説明する。

【0029】

【比較例1】図1に示した廃液または廃ガス燃焼設備を用いた。触媒の存在下でプロピレン、アンモニアおよび酸素を反応させるアクリロニトリル製造方法において、反応生成物気体を余剰アンモニアに等量の硫酸で中和、洗浄して得られた廃液を毎時146kg燃焼炉1に供給したが、その組成は下記の如くであった。

【0030】 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  19.2重量%、アクリロニトリル450重量ppm、アセトニトリル140重量ppm、シアン化合物1520重量ppm、他有機物9.8重量%、水で100.0重量%とする。尚、有機物は重合物質を主体とし、元素分析結果はC:H:

N:O=49.0:5.8:26.2:19.1（重量%）であった。

【0031】理論燃焼空気量の1.4倍の空気を燃焼部Aに送入し、灯油を毎時26kg供給して燃焼させたところ、炉内温度は燃焼部Aで1090℃になり、燃焼部Bで960℃になった。空気は空気予熱器6を用いて345℃に予熱して導入した。その結果、燃焼炉のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングしガス分析したところ、アンモニアは27ppm、青酸は0.01ppm、窒素酸化物は53ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量6.8キログラム毎時に対し6.7キログラム毎時であった。硫酸アンモニウムが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。

【0032】尚、燃焼部A及び燃焼部Bにおける接触時間はそれぞれ3.6秒、3.2秒であった。また、この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD-Mnは99.9%以上除去されていた。燃焼ガスは廃熱ボイラーで熱回収された後、硫酸回収設備に供給し処理された。その結果、廃熱ボイラーで伝熱面を汚すことなく高温高圧の水蒸気として熱回収された。また、硫酸製造設備で硫酸濃度95%以上の硫酸が回収され、硫酸製造設備からの排出ガスは窒素酸化物を多量に含み、公害防止上問題がある。

【0033】

【実施例1】比較例1において、廃液または廃ガスを毎時150kg燃焼炉1に供給した。理論燃焼空気量の1.3倍の空気を2分して燃焼部Aに供給空気の85%、燃焼部Bに供給空気の残りの15%を送入し、灯油を毎時21kg供給して燃焼させた以外は同じ条件で処理したところ、炉内温度は燃焼部Aで1000℃になり、燃焼部Bで1030℃になった。空気は空気予熱器6を用いて400℃に予熱して導入した。その結果、燃焼炉のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングしガス分析したところ、アンモニアは7ppm、青酸は0.01ppm、窒素酸化物は23ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量7.0キログラム毎時に対し6.9キログラム毎時であった。硫酸アンモニウムが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。

【0034】尚、燃焼部A及び燃焼部Bにおける接触時間はそれぞれ4.8秒、3.7秒であった。また、この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD-Mnは99.9%以上除去されていた。燃焼ガスは廃熱ボイラーで熱回収された後、硫酸回収設備に供給し処理された。その結果、廃熱ボイラーで伝熱面を汚すことなく高温高圧の水蒸気として熱回収された。また、硫酸製造設備で硫酸濃度95%以上の硫酸が回収され、硫酸製造設備からの排出ガスは公害物質をほとんど含まず、本廃液の処理は何ら問題は生じなかった。

## 【0035】

【比較例2】比較例1において、廃液または廃ガスを毎時146kg 燃焼炉6に供給した。理論燃焼空気量の1.3倍の空気を2分して燃焼部Aに供給空気の85%、燃焼部Bに供給空気の残りの15%を送入し、灯油を毎時24kg 供給して燃焼させた以外は同じ条件で処理した。炉内温度は燃焼部Aで1150℃、燃焼部Bで1010℃になった。空気は空気予熱器9を用いて385℃に予熱して導入した。燃焼炉のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングし、ガス分析した。アンモニアは2ppm、青酸は0.01ppm以下、窒素酸化物は123ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量6.7キログラム毎時に対し6.7キログラム毎時であった。硫酸アンモニウムが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。

【0036】尚、燃焼部A及び燃焼部Bにおける接触時間はそれぞれ4.8秒、3.7秒であった。また、この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD-Mnは99.9%以上除去されていた。

## 【0037】

【比較例3】1000℃に加熱した容積約8.6m<sup>3</sup>を有する、図1に示した燃焼炉1に、青酸とアセトンを原料とし、まずアセトンシアンヒドリンを製造した後、これを濃硫酸によりアミド化し、さらにメタノールと反応させてエステル化し、これを精製してメタクリル酸メチルを製造するメタクリル酸メチル製造工程より排出される廃液を毎時260kgで、噴霧用空気毎時70Nm<sup>3</sup>と共に噴射したが、この廃液の組成は下記の如くであった。

【0038】重硫酸(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)62.8重量%、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)7.0重量%、他有機物0.2重量%、水30.0重量%

尚、有機物はメタクリル酸メチル重合物質を主体とする成分である。また、灯油を毎時43kgを噴霧用空気および空気毎時470Nm<sup>3</sup>と共に噴射し、燃焼した。炉内温度は1000℃になった。空気は空気予熱器6を用いて335℃に予熱して導入した。その燃焼炉の空気比は、1.3倍、炉内の滞留時間は3.4秒であった。

【0039】その結果、燃焼炉1のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングしガス分析したところ、アンモニアは6ppm、窒素酸化物は20ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量45.4キログラム毎時に対し45.2キログラム毎時であった。重硫酸中のアンモニアが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。また、この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD-Mnは99.9%以上除去されていた。

## 【0040】

【実施例2】比較例3において、廃液を毎時221kg

で、噴霧用空気毎時58Nm<sup>3</sup>と共に噴射した。灯油を毎時31kgを噴霧用空気および燃焼部Aへの理論燃焼空気量の2.0倍の空気を2分した空気毎時430Nm<sup>3</sup>と共に噴射し、燃焼部Bに毎時145Nm<sup>3</sup>を送入し、燃焼させた以外は同じ条件で燃焼した。炉内温度は燃焼部Aで980℃になり、燃焼部Bで890℃になった。空気は空気予熱器9を用いて350℃に予熱して導入した。尚、燃焼部A及び燃焼部Bにおける接触時間はそれぞれ3.3秒、2.8秒であった。

【0041】その結果、燃焼炉のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングしガス分析したところ、アンモニアは3ppm、窒素酸化物は15ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量38.6キログラム毎時に対し38.6キログラム毎時であった。重硫酸中のアンモニアが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。

【0042】この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD<sub>Cr</sub>を測定したところ、COD<sub>Cr</sub>は99.9%以上除去されていた。燃焼分解ガスは冷却器5で熱回収された後、硫酸回収設備に供給し処理された。その結果、冷却器5で伝熱面を汚すことなく高温高圧の水蒸気として熱回収された。また、硫酸製造設備7で硫酸濃度95%以上の硫酸が回収され、硫酸製造設備7からの排出ガスは公害物質をほとんど含まず、本廃液の処理は何ら問題は生じなかった。

## 【0043】

【比較例4】比較例3において、廃液を毎時41kgで噴霧用空気毎時19Nm<sup>3</sup>と共に噴射した。灯油を毎時40kgを噴霧用空気毎時430Nm<sup>3</sup>と共に噴射し、燃焼させた以外は同じ条件で燃焼した。炉内温度は1210℃になった。空気は空気予熱器6を用いて330℃に予熱して導入した。その燃焼炉の理論燃焼空気に対する空気量の比は、1.3倍、燃焼炉の接触時間は4.4秒であった。

【0044】その結果、燃焼炉のサンプリング口30より燃焼炉出口ガスをサンプリングしガス分析したところ、アンモニアは1ppm、窒素酸化物は405ppm検出された。炉出口ガス中における二酸化硫黄は理論量7.2キログラム毎時に対し7.1キログラム毎時であった。重硫酸中のアンモニアが上記の如く検出されていることと併せて廃液が完全に分解していることがわかる。また、この燃焼ガスの一部を水に吸収しCOD-Mnは99.9%以上除去されていた。

【0045】燃焼ガスは冷却器5で熱回収された後、硫酸回収設備7に供給し処理された。その結果、冷却器で伝熱面を汚すことなく高温高圧の水蒸気として熱回収された。また、硫酸製造設備7で硫酸濃度95%以上の硫酸が回収され、硫酸製造設備7からの排出ガスは窒素酸化物を多量に含み大気汚染上問題があった。

## 【0046】

【発明の効果】本発明の方法により、石油化学製造工程等より排出されるシアン化合物、アンモニア、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム等を含む廃液又は排出ガスを処理するに、有害な有機物であるCODおよびシアンイオン、アンモニウムイオンを無害化すると同時に大気中に窒素酸化物および二酸化硫黄を放出すること無く、また硫酸はアンモキシデーションプロセスで再使用でき、環境汚染問題の解決と資源の有効利用を同時に解決した。

【0047】また、石油化学製造工程等より排出されるアンモニア、無機アンモニウム塩からなるアンモニア成分を含む廃液またはガスを処理する際に、アンモニアを低温で実質的に完全に燃烧分解できることによりアンモニアを除去し、窒素酸化物の生成を抑え、かつ燃烧分解ガスの除塵を必要としない、第二は重油等の補助燃料が少なく済み、第三は炉材が安価なもので済むと共に燃烧炉等の燃烧設備の運転の保守が容易となり、第四に廃液の有する熱エネルギーを回収でき、第五に大気中に廃液中の硫黄分を二酸化硫黄として放出すること無く、硫酸として回収し石油化学製造工程で再使用できること、を同時にすべて行う工業的方法を提供する事を課題とするものである。

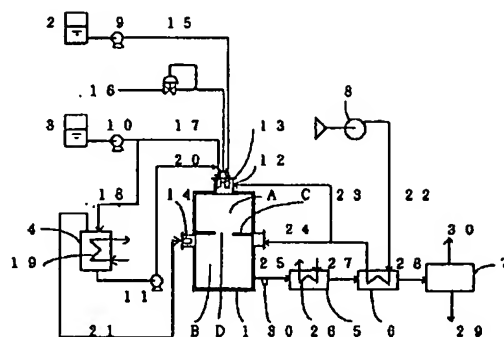
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明方法を実施するための装置の1例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

- 1・・・燃烧炉
- 2・・・重油貯槽
- 3・・・廃液貯槽
- 4・・・廃液濃縮缶
- 5・・・冷却器
- 6・・・空気予熱器
- 7・・・硫酸製造設備
- 8・・・空気ブロー
- 9・・・重油ポンプ
- 10・・・定量ポンプ
- 11・・・定量ポンプ
- 12・・・重油バーナー
- 13・・・廃液バーナー
- 14・・・ガスバーナー
- 15～29・・・管
- 30・・・サンプリングノズル
- A、B・・・燃烧室
- C・・・仕切壁
- D・・・孔

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

F 2 3 G 7/04

7/06

F 2 3 J 15/00

識別記号

6 0 1

Z A B

F I

F 2 3 G 7/06

B 0 1 D 53/34

F 2 3 J 15/00

Z A B N

1 2 8

B